Kolloide Eigenschaften des Tons und ihre Beeinflussung durch Kalksalze

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Guy Given
aus State College, Pa., Vereinigte Staaten von Amerika

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen 1915

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1914.

Referent: Herr Professor Dr. P. Ehrenberg.

Gedruckt bei Hubert & Co., G. m. b. H. in Göttingen.

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548110_0155

Erster Teil.

Die Wirkung von Kalk und Kalksalzen auf Ton. Untersuchung der Sedimentation.

Einleitung.

Die Fällungswirkung der Salze auf in Wasser aufgeschlämmte Tonteilchen ist eine Erscheinung, welche seit einigen Jahren in ihren verschiedenen Phasen mit eigentümlich auseinandergehenden Ergebnissen untersucht worden ist. Diese Wirkung wurde zuerst an den Mündungen derjenigen Flüsse bemerkt, welche trübes Wasser enthalten (sobald sich dieses mit dem salzigen Seewasser vermischte), und die ersten Untersuchungen wurden auf Grund dieser Erscheinung durchgeführt.

Schon im Jahre 1837/38 machte W. H. Sidell[1]), Mitglied der „Talcott Survey", Versuche, die Schnelligkeit zu bestimmen, mit der im Mündungsgebiet des Mississippi-Flusses die Ablagerung suspendierter Teilchen vor sich ginge. Er experimentierte mit Lösungen von Kochsalz, Bittersalz, mit Seewasser und mit Schwefelsäure. Er fand, daß zur Absetzung der Sinkstoffe in unvermischtem Flußwasser 10 bis 14 Tage nötig waren, daß dagegen die Trübungen durch Lösungen von Salzen und Säuren schon in 12—18 Stunden völlig klar wurden; Sidell weiß keine Erklärung für die Erscheinung.

Ganz unabhängig von diesen Versuchen fand T. Scheerer[2]) im Jahre 1851, in seinen Untersuchungen mit trübem Wasser, das er bei der Goldgewinnung durch den Amalgamationsprozeß als sogenannte Pochtrübe erhielt, daß die Ablagerung der festen Teilchen bei Hinzufügung von Kupfer- oder Eisenvitriol oder

---

[1]) W. H. Sidell, Humphreys und Abbot. Report., zit. von K. Weule, Ann. d. Hydrographie 24, 402 [1910].

[2]) T. Scheerer, Pogg. Ann. 82, 419 [1851].

Alaun sehr schnell vor sich ging. Er schrieb diese Wirkung zuerst der Tatsache zu, daß ein Niederschlag gebildet wurde, der die suspendierten Stoffe mit zu Boden riß, fand jedoch dann, daß in vielen Fällen sich kein Niederschlag bildete. Dabei experimentierte er mit Stoffen verschiedener Art und stellte fest, daß Alaun, Kupfer- und Eisenvitriol sowie Salpeter-, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure von größtem Einfluß waren.

Scheerer kam so zu folgendem Schluß: „. . . daß das Absetzen aufgeschwemmter Pulver . . . von einem Umstande abhängig seyn würde, welcher mit der electro-negativen (sauren) Reaktion der Flüssigkeit in Zusammenhang zu stehen scheine."

Im Jahre 1870 fand Th. Schloesing[1]) d. Ä. bei Versuchen, Bodenlösungen für Analysen zu erhalten, daß, sobald die löslichen Salze ausgewaschen waren, die Flüssigkeit, welche durch die Bodensäule floß, trübe wurde. Er stellte durch weitere Untersuchungen fest, daß die Suspension der feinen Teile dem Mangel an Salzen in der Lösung zuzuschreiben war.

Schloesing experimentierte mit verschiendenen Salzen und fand, daß Calciumsalze viel wirksamer in der Hervorbringung der Ausflockung waren als Magnesium-, Natrium- oder Kaliumsalze. Im Jahre 1874[2]) gab er eine vollständige Veröffentlichung seiner Untersuchungen heraus, in welcher er sagt, daß Calciumsalze und Ätzkalk die größte Ausflockungskraft besitzen und Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze eine sich abschwächende Kraft in der genannten Reihenfolge haben. Säuren hatten gleichfalls fällende Wirkung, was Schloesing zuerst der Tatsache zuschrieb, daß von ihnen Calciumcarbonat gelöst war. Nachher zeigte er jedoch, daß die Säuren selbst die Eigenschaft hatten, diese Wirkung hervorzurufen. Er fand auch, daß in außerordentlich verdünnten Lösungen wenig oder keine Ausflockung stattfand, daß es vielmehr der Konzentration über einem „Schwellenwert"[3]) bedurfte, diese Ausflockung hervorzubringen.

Die Alkalihydroxyde hatten die entgegengesetzte Wirkung: sie schwemmten Trübungen auf und verteilten sie, wenn die Basen nicht in großen Mengen angewandt wurden.

---

[1]) Comptes rendus de l'Académie des Sciences LXX, 1345 [1870].

[2]) Th. Schloesing, Annales de Chimie et de physique, Ser. V Tome II. 514 [1874].

[3]) Der Ausdruck stammt von G. Bodländer, vgl. unten Seite 3.

W. Durham[1]) kam durch seine Versuche zu folgendem Schluß: „Die Kraft, welche Wasser besitzt, Ton in Aufschwemmung zu erhalten, wird nach und nach durch Hinzufügung einer Säure oder eines Salzes vernichtet, dagegen durch Hinzufügung kleiner Quantitäten von Alkalien oder deren Carbonaten und von Kalk allmählich verstärkt."

Er erklärt diese Erscheinungen folgendermaßen:

„Der Ton, während er durch Wasser fällt, bildet durch Reibung Elektrizität, und da Wasser ein schlechter Leiter ist, so bleibt der Unterschied in der Potentiale zwischen Ton und Wasser für einige Zeit bestehen; aber wenn ein Salz oder eine Säure hinzugefügt wird, wird die Flüssigkeit ein guter Leiter: die Potentiale werden ausgeglichen, und der Ton fällt."

Im Jahre 1879 hat A. Mayer[2]) ungefähr auf gleicher Grundlage gearbeitet wie Th. Schloesing, und hat auch ungefähr gleiche Resultate erzielt.

Einige Jahre später machten W. H. Brewer[3]), C. Barus[4]) und J. Thoulet[5]) eingehende Forschungen auf fast dem nämlichen Gebiet.

W. H. Brewer sowohl, wie auch Th. Schloesing kamen zu der Meinung, daß Ton ein Kolloid sei. C. Barus und J. Thoulet fanden beide, daß die Temperatur, auf welcher eine trübe Lösung gehalten wird, eine sehr wichtige Rolle in der Absetzungsfrist spielt. Der Erste ermittelte, daß bei 100° die Sedimentation zwanzig Mal schneller vor sich ging, als bei 20°. Thoulet erhielt sehr ähnliche Resultate.

G. Bodländer[6]) machte, wie Th. Schloesing schon vorher, die Beobachtung, daß es eine niedere Grenze gab, unter welcher keine Sedimentation erfolgte, und er bestimmte diesen sogenannten „Schwellenwert" für mehrere Salze.

Ein interessantes Ergebnis, welches in den Tabellen beider

---

[1]) W. Durham, The Chemical News 30, 57 [1874].

[2]) A. Mayer, Forsch. a. d. Gebiet der Agrikulturphysik. III. 23 [1879].

[3]) W. H. Brewer, American Journal of Science, Third Series 19, 1 [1885].

[4]) C. Barus, U. S. Geological Survey, Bull. 36.

[5]) J. Thoulet, Annales des Mines, 19, 5 [1891].

[6]) G. Bodländer, Nachrichten der Kgl. Gesellschaft d. Wiss. zu Göttingen 1893, 276, auch: Neues Jahrb. f. Mineralogie und Paläontologie II, 147 [1893].

Veröffentlichungen Bodländers erscheint, ohne aber in der Besprechung erwähnt zu werden, wurde von dem Verfasser bemerkt. Es handelt sich darum, daß nach Hinzufügung von 0.175 Millimol Bariumhydroxyd in der Suspension mehr Kaolin zurückblieb als nach Hinzufügung von 0.125 Millimol, wenn aber der Betrag 0.224 Millimol erreichte, setzte sich der Kaolin sehr schnell zu Boden [1]).

A. D. Hall und C. G. T. Morrison [2]) machten Vergleichsversuche zur Bestimmung der relativen Ausflockungskräfte der verschiedenen Verbindungen auf Kaolin-Suspensionen. Diese Reihenfolge wurde bestimmt durch Vergleichung der Wirkungen verschiedener in Betracht kommender Stoffe mit denjenigen von Calciumnitrat, welch letzterem der empirische Wert 10 gegeben wurde. Unter diesen Umständen hat Calciumchlorid einen Wert von mehr als 10, Calcium-Sulfat mehr als 5, Calciumhydroxyd ungefähr 3, und Calciumbicarbonat ein wenig mehr als 10. Bariumhydroxyd ergab sehr ähnliche Resultate wie Calciumhydroxyd. Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydroxyde hatten negative Ausflockungskräfte.

C. Forch [3]) ermittelte die Fällungsgeschwindigkeit von Ton in mehreren Salzlösungen verschiedener Konzentrationen und zeichnete die Kurven seiner Resultate auf. Er fand jedoch, daß der sogenannte Schwellenwert kein scharf kenntlicher Punkt war, aber daß die Kurve einer Hyperbel mit sehr scharfem Scheitel ähnelte. Die Formen aller Kurven, für die verschiedenen von ihm angewandten Stoffe, waren im allgemeinen einander ähnlich.

G. Masoni [4]) bestimmte die „Potere flocculante“ der verschiedenen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen.

Die „Potere flocculante“ ist die empirische Zahl, die durch Division des in der Suspension im reinen Wasser zurückbleibenden Materialgewichts durch das Gewicht der in Salzlösungen zurückbleibenden Stoffe erhalten wird. Masoni fand durchgängig in einer großen Anzahl Untersuchungen, daß die „Potere flocculante“

---

[1]) Vgl. unten S. 5 und 10.

[2]) A. D. Hall und C. G. T. Morrison, Journal of Agricultural Science 2, 244 [1907].

[3]) C. Forch, Annalen d. Hydrographie 40, 28 [1912].

[4]) G. Masoni, Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italianie 45, 113 [1912].

von Calciumchlorid größer war, als die von Calciumnitrat, und beide waren wieder größer als die von Calciumsulfat.

In allen Fällen wurde gefunden, daß die doppelwertigen Elemente Calcium, Barium usw. eine viel stärkere Ausflockungsfähigkeit haben als die einwertigen. Tatsächlich machte A. v. Galecki[1]) sich diese Eigenschaft zu Nutze, um die mutmaßliche Doppelwertigkeit von Beryllium zu bestätigen.

G. Bodländer, Hall und Morrison, sowie Masoni fanden alle, daß Calcium, sofern es mit einem einwertigen Jon in Verbindung ist, einen größeren Fällungswert hat, als wenn es mit einem doppelwertigen verbunden ist.

In der Tat scheinen die Resultate aller Forscher über die Wirkung der Kalksalze außerordentlich genau übereinzustimmen. Die Ergebnisse, welche sie über die Wirkung von Calciumhydroxyd erhielten, sind jedoch eigentümlich auseinandergehend. Durham schrieb dem Kalk eine negative Ausflockungskraft zu, und Bodländer erhielt Resultate, welche darauf hinwiesen, daß innerhalb gewisser sehr enger Grenzen Bariumhydroxyd eine suspendierende Wirkung zeigt, er hat aber diesem Umstand keine Beachtung geschenkt.

Schloesing und Hall und Morrison sind gegenteiliger Ansicht. Sie glauben, daß Ätzkalk einer der besten Ausflockungsstoffe sei.

Experimenteller Teil.

Ausflockungsversuche mit Kalksalzen.

Der Ton.

Die oben besprochenen Suspensionsversuche wurden mit verschiedenem Material ausgeführt. Sidell benutzte den Ton, der in natürlicher Suspension im Mississippifluß vorkommt. Scheerer verwandte das trübe Wasser, welches aus einer Pochmühle kam, Schloesing bediente sich der trüberen Flüssigkeiten aus verschiedenen Bodenarten. Durham benutzte Ton, A. Mayer Boden, Bodländer Kaolin, Brewer Ton, Barus roten und weißen Bolus, Tripel, Talkum und Knochenasche. Thoulet verwandte

---

[1]) A. v. Galecki, Zeitschrift für Electrochemie 14, 767 [1908].

wie Hall und Morrison Kaolin. Forch bediente sich Tons von Krems bei Wien und Masoni einer Bodenart.

Viele dieser Forscher machten jedoch den Fehler, Kaolin als einen sehr reinen Ton anzusehen, während mannigfache Versuche erwiesen, daß dies eine falsche Voraussetzung ist.

Von Herrn Professor Ehrenberg erhielt ich einen hochplastischen Ton aus tertiären Lagern bei Gäbersdorf-Beckern in Schlesien. Der Ton wird zur Chamotteherstellung, zur Fabrikation von Gasretorten und ähnlichen Zwecken verwendet und kommt sogar in rohem Zustande bis nach Skandinavien zum Versand.

Der Ton ist grau von Farbe, fast steinhart in seinem natürlichen Vorkommen und hat den Ruf eines der plastischsten Tone, die in Deutschland zu finden sind.

Der Ton wurde gemahlen, durch ein sehr feines Sieb gestrichen und mit ungefähr seinem vierfachen Gewicht an destilliertem Wasser zu einem Brei vermischt. Dieser wurde dann gering, aber doch entschieden, mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht und 24 Stunden stehen gelassen. Die klar überstehende Flüssigkeit, welche Calcium- und Magnesiumsalze in Lösung enthielt, wurde abgezogen und danach destilliertes Wasser unter Rühren hinzugesetzt. Der Ton, welcher sich zuerst verhältnismäßig schnell setzte, wurde durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, bis die Flüssigkeit beharrlich trübe blieb. Dies nahm 13 Tage in Anspruch und erforderte eine Verdünnung der ursprünglichen Flüssigkeit von 2,75[10]. Der so gereinigte, lufttrockene Ton hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	47.31	CaO	0.87	Na_2O	0.60
Al_2O_3	31.22	MgO	0.75	Glühverlust	16.16
Fe_2O_3	1.54	K_2O	0.20		

Die Herstellung der Trübe.

Ein Gramm des gereinigten Tons wurde mit 200 ccm Wasser in einer Schüttelmaschine geschüttelt, um die Verteilung zu vervollständigen. Diese Suspension wurde sodann eine Minute in einer Zentrifuge mit einer Umdrehung von 2000 in der Minute und einem Radius von 40 cm geschleudert.

Die vom Bodensatz abgehobene Flüssigkeit ergab eine trübe Lösung, welche einige Tage ohne sichtliche Absetzung blieb. Es wurden Versuche gemacht durch Hinzufügung von 20 ccm dieser

Suspension zu 80 ccm reinen Wassers, welchem die geeignete Menge Ausflockungsmaterial vorher zugesetzt worden war. Jede Probe enthielt eine Quantität von 0.0912 g gereinigtem Ton.

Die Ausflockungsversuche.

Ausflockungsversuche wurden mit Lösungen von $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$ und $Ca(OH)_2$ ausgeführt und zwar in den Verdünnungen und mit den Resultaten, wie sie in der folgenden Tabelle gezeigt werden. Die photographische Aufnahme und die Beobachtungen wurden 48 Stunden nach dem Zusetzen des Materials vorgenommen.

Flockungsversuch mit Kalksalzen an Ton in Suspension.
100 ccm Lösung mit 0.092 g.

	Millimols im Liter	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$	$CaSO_4$	$Ca(HCO_3)_2$	$Ca(OH)_2$
$^1/_{16000}$ molar	0.0625	trübe	trübe	trübe	trübe	trübe
$^1/_{14000}$ „	0.0713	„	„	„	„	„
$^1/_{12000}$ „	0.0832	klar	klar	„	„	„
$^1/_{10000}$ „	0.1000	—	—	„	„ (?)	„
$^1/_{8000}$ „	0.1250	—	—	„	klar	„
$^1/_{6000}$ „	0.1667	—	—	klar	—	„
$^1/_{5000}$ „	0.2000	—	—	—	—	„
$^1/_{3750}$ „	0.2667	—	—	—	—	„
$^1/_{2500}$ „	0.4000	—	—	—	—	klar

Durch eine besondere Versuchsreihe stellte ich fest, daß die Kohlensäure der Luft ohne bemerkbaren Einfluß auf die Versuche war.

Die Ergebnisse mit $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ und $CaSO_4$ stimmen ungefähr mit denen anderer Forscher überein. Die Resultate mit Calciumbicarbonat stimmten nicht mit den von Hall und Morrison erhaltenen überein, indem diese fanden, daß die Flockungsfähigkeit gleich, oder sogar größer war als bei $CaCl_2$. In obigem Versuch wurde die Wirkung von Calciumbicarbonat beträchtlich geringer gefunden, als diejenige von $CaCl_2$, und eine Kleinigkeit stärker als $CaSO_4$.

Die gefundenen Werte passen sich in gewissem Grade an diejenigen von Schloesing an, ebenfalls zum Teil an die von Hall und Morrison, welche beide eine verhältnismäßig starke Ausflockungskraft in dem genannten Material fanden. Sie stimmen

aber nicht mit den Ergebnissen von Durham's Versuchen überein, welcher behauptete, daß Kalk eine negative Flockungskraft besitze, wenn auch bei meinen Versuchen der Ätzkalk in seiner Flockungsfähigkeit sich den sämtlichen sonst untersuchten Kalksalzen unterlegen zeigte.

E. W. Hilgard [1]) und Ad. Mayer [2]) lenkten die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit der Ausflockung in der Bodenverbesserung, da eine durch das Vorhandensein eines Ausflockungsmittels entstehende Ablagerung weniger fest zusammenhält, als wenn sie aus der langsam sich setzenden Suspension selbst entsteht, und ein schwer durchlässig und bearbeitbar gewordener Tonboden durch eine Düngung mit Ätzkalk lockerer, poröser, für Luft und Wasser durchlässiger und leichter bearbeitbar gemacht werden kann. Diese Theorie ist richtig, wie durch zahlreiche Experimente im freien Felde bewiesen ist. Die Tatsache jedoch, daß Mergel und Ätzkalk günstiger wirken als Gips, ist nicht so leicht erklärt. Da die Wirkungen von Kalk und Calciumcarbonat (Mergel) auf die physikalische Beschaffenheit des Tonbodens in langjähriger Erfahrung günstiger befunden worden sind, als die Wirkungen des Gipses, so muß in diesen Stoffen eine ganz anders wirkende Kraft vorhanden sein.

Daß diese günstigen Einflüsse nicht einzig und allein der Flockungskraft der verschiedenen Stoffe zuzuschreiben sind, ist einleuchtend, weil verhältnismäßig große Quantitäten erforderlich sind, die gewünschten physikalischen Wirkungen im Ackerboden hervorzubringen, während verhältnismäßig kleine Mengen genügen würden, bloß Ausflockung zu erzeugen. Wenn wir z. B. annehmen, daß nur die fällende Kraft in Betracht käme, und weiter, daß der betreffende Boden 50% Feuchtigkeit enthielte, so würden nach meinen Versuchen nur 46 kg Kalk oder 19,2 kg Gips pro Hektar erforderlich sein, um bloße Ausflockung entstehen zu lassen. — Hierbei machen wir die Voraussetzung, daß die Wirkung einer Lösung mit bestimmtem Kalkgehalt annähernd die ähnliche ist, einerlei ob sie auf den Boden in seiner Lagerung in der Ackerkrume, oder unter Wasser einwirkt. Diese Frage selbst, die eine besondere Arbeit erfordern würde, kann

---

[1]) E.W.Hilgard, Forschungen auf dem Gebiet der Agrikulturphysik 2,441,(1879).
[2]) Ad. Mayer, ebendort 251.

hier natürlich nicht näher behandelt werden. Doch sei daran erinnert, daß man die Wirkung unserer schwer löslichen Düngemittel, z. B. Thomasmehl, auch nach ihrem Verhalten in Lösungen (Zitronensäure) bewertet. — Während, wie soeben angegeben, zur Erzielung der Fällung in unserem Beispiel nur 46 kg Kalk erforderlich sein würden, dürfte aber eine Behandlung des Ackerbodens mit weniger als 2500 bis 4000 kg Kalk pro Hektar in der Praxis bei schwerem Boden kaum vorkommen.

Es wird allgemein angenommen, daß die fällende Kraft eines Elektrolyten mehr oder weniger unabhängig von der Menge der zu fällenden Suspension ist; aber was Ackerboden anbetrifft, so muß ein anderer Vorgang in Betracht gezogen werden, da ein Hektar schwerer Tonboden kaum bemerkbar verbessert wird durch eine Behandlung mit 400 oder 500 Kilo Kalk, während dies 8 bis 10 Mal so viel ist, wie theoretisch erforderlich sein würde, Ausflockung zu erzeugen. Aus diesem Grunde wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt.

Der Einfluß wechselnder Mengen Ton auf die Ausflockung.

Versuch I.

Es ist allgemein angenommen worden, daß die Menge des in Suspension befindlichen Materials sehr wenig zu tun hat mit der Wirkung des Ausflockungsstoffes. Schloesing, Barus u. A. beobachteten, daß es die Stärke der Lösung war, und nicht die Menge des suspendierten Stoffes, welche die Fällung bewirkte.

Um die Wirkungen größerer Tonmengen zu erforschen, wurden Fällungsversuche von verschiedenen Tonmengen mit $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$ und $Ca(OH)_2$ vorgenommen. Bei den Salzen $CaCl_2$, sowie $Ca(NO_3)_2$ und $CaSO_4$, welche zur Fällung benutzt wurden, schien die Menge des Tons wenig oder gar keine Wirkung zu haben, aber bei $Ca(HCO_3)_2$ und $Ca(OH)_2$ war die Wirkung der wechselnden Tonmengen sehr bemerkbar.

Die photographische Aufnahme (Tafel IV) läßt den Unterschied zwischen $CaSO_4$ und $Ca(OH)_2$ sehr auffallend erkennen. Die drei Cylinder links enthalten 0.600, resp. 1.200 und 1.800 g Ton und waren in einer $^1/_{6000}$ Molar (0.166 Millimol im Liter) $CaSO_4$-lösung suspendiert. Dies stellt eine Konzentration dar, welche die in den oben[1]) angeführten Fällungsversuchen zur Fällung

[1]) Seite 7 bezw. Tafel III.

von 0.0912 g Ton erforderliche (0.125 Millimol pro Liter) gerade erreicht. Nach 48 Stunden war der Inhalt der drei Cylinder trotz stufenweis gesteigerter Tonmenge in gleichem Grade gefällt. Die Cylinder rechts enthalten ähnliche Tonmengen, 0.600, 1.200 und 1.800 g, und die Konzentration der Lösung war $^1/_{1000}$ Molar (1.000 Millimol im Liter), was beträchtlich mehr ist, als oben [1]) erforderlich war, Fällung hervorzurufen. Trotzdem die Lösungen $2^1/_2$ mal so stark waren, wie die, welche dem früher bestimmten Schwellenwert entsprachen, war der Inhalt des Cylinders, welcher 1.200 g Ton enthält, nach 48 Stunden nur teilweise abgesetzt, derjenige aber, welcher 1.800 g enthielt, war vollständig suspendiert geblieben.

Durham berichtet, daß Kalk eine negativ ausflockende, eine suspendierende Kraft aufweist, und in Bodländers Tabellen findet man, daß mehr Kaolin in der Suspension einer 0.175 Millimol $Ba(OH)_2$ enthaltenden Lösung enthalten war, als in einer, die nur 0.125 Millimol hatte. Bodländer selbst scheint die Bedeutung dieser Tatsache offenbar entgangen zu sein.

Sollten diese Resultate darauf hinzeigen, daß Calciumhydroxyd wirklich in derselben Weise wie Ammonium-, Kalium- und Natriumhydroxyde, aber innerhalb engerer Grenzen, Ton in Suspension bringt?

In dem folgenden Versuch soll gezeigt werden, daß man wirklich zu dieser Annahme berechtigt sein dürfte.

Versuch II.

6 Reaktionscylinder wurden mit je 150 ccm reinem Wasser und 5 resp. 10, 15, 20, 25 und 30 g gereinigtem Ton gefüllt. Darauf wurden sie kräftig geschüttelt und drei Stunden ruhig stehen gelassen. Nach dieser Zeit boten oberhalb der verschiedenen Tonmengen die überstehenden Flüssigkeiten ein sehr verschiedenes Aussehen.

Jedem dieser Cylinder wurde sodann soviel Calciumhydroxydlösung zugesetzt, bis die Konzentration von einem Millimol im Liter erreicht war. Nun wurden die Cylinder wieder geschüttelt und abermals drei Stunden stehen gelassen. Der Vorgang der Sedimentation wurde beobachtet, und dann wurde die Konzentration

---

[1]) Seite 7 bezw. Tafel IV.

von Calciumhydroxyd bis zu zwei Millimol pro Liter verstärkt. Nach dreistündiger Absetzungsfrist wurden die Gläser aufs neue beobachtet und die Konzentration des Kalks auf drei Millimol gebracht. Das Verfahren wurde wiederholt, bis fünf Millimol zugesetzt waren.

Die Resultate sind in folgender Tabelle veranschaulicht:

Versuch mit variierenden Mengen Ton.

Zum Versuch verwendete Tonmengen:	5 Gramm	10 Gramm
Mit reinem Wasser ohne $Ca(OH)_2$-Zusatz.	trübe	wenig trübe
„ 1 Millimol $Ca(OH)_2$	sehr trübe	wenig trübe
„ 2 „ „	klar	sehr trübe
„ 3 „ „	klar	wenig trübe
„ 4 „ „	klar	klar
„ 5 „ „	klar	klar

Zum Versuch verwendete Tonmengen:	15 Gramm	20 Gramm
Mit reinem Wasser ohne $Ca(OH)_2$-Zusatz.	sehr wenig trübe	klar.
„ 1 Millimol $Ca(OH)_2$	sehr wenig trübe	klar.
„ 2 „ „	wenig trübe	sehr wenig trübe.
„ 3 „ „	wenig trübe	wenig trübe.
„ 4 „ „	sehr trübe	wenig trübe.
„ 5 „ „	wenig trübe	sehr trübe.

Es könnte scheinen, als sei es bewiesen, daß Calciumhydroxyd in derselben Weise wie die Hydroxyde der Alkalimetalle und des Ammonium die Eigenschaft, Ton in Suspension zu bringen, hätte, aber nur innerhalb außerordentlich enger Grenzen der Konzentration.

M. Böttcher[1]) sowohl wie Simonis[2]) fanden, daß Calciumhydroxyd keine Wirkung in der Verflüssigung des Tons zum Gießen in Porzellan- oder Steingutfabriken hatte, während vermittelst der Alkalihydroxyde eine sonst steife Masse verflüssigt werden konnte, sodaß sie leicht zu gießen war.

Es ist leicht zu verstehen, daß die Verflüssigung mittelst Calciumhydroxyd sehr schwierig zu beobachten sein würde, da

---

[1]) M. Böttcher, Dissertation, Dresden.

[2]) Simonis, „Sprechsaal", Jahrg. 1905, 38, 15, zit. von M. Böttcher a. a. O.

— um die suspendierende Wirkung erzeugende Konzentration des Calciumhydroxyds zu erhalten — wie die Tabelle Seite 11 zeigt — es nötig sein würde, ungefähr 2 ccm gesättigten Kalkwassers für jedes Gramm Ton zu gebrauchen. Diese Flüssigkeitsmenge würde mit dem Ton einen sehr dünnen Brei darstellen. Wenn man andererseits festen Aetzkalk benutzte und ihn mit weniger Wasser vermischte, würde die Wirkung eine ganz andere sein, da jedes Teilchen Aetzkalk in unmittelbare Berührung mit mehreren Tonteilchen kommen würde und in dieser Lage wahrscheinlich eine ausreichend starke Lösung zur Erzeugung der Ausflockung an dem speziellen Berührungspunkt bildete.

Im Fall hierbei der Ausbreitung der Flüssigkeit genügend Zeit gegeben würde, wäre es jedoch möglich, daß die Verflüssigung mit der Zeit einträte. Tatsächlich hat W. Thaer[1]), welcher Untersuchungen über die Wirkung von Aetzkalk auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens machte, gefunden, daß, während die physikalische Beschaffenheit zuerst durch Behandlung mit Aetzkalk sehr verbessert wurde, diese günstige Wirkung später allmählich zu verschwinden schien und der Ton nur um so zäher wurde. Diese Wirkung wäre den Schädigungen gleich zu stellen, welche das in vielen Alkaliböden West-Amerikas vorkommende Natriumcarbonat hervorbringt. E. W. Hilgard[2]) sagt, daß das Natriumcarbonat den Boden verschlämmt, sodaß er seinen krümeligen oder flockigen Zustand verliert und daher fast ganz unbestellbar und undurchlässig wird; es trägt auch dazu bei, in den tiefen Lagen des Bodens ein zähes, undurchlässiges „Hardpan“ zu bilden, welches sich weder dem Pflug, noch der Picke oder dem Brecheisen ergibt.

Ein Vorkommnis, bei welchem zur Düngung benutzter Kalk eine ähnliche Wirkung in der Praxis hervorbrachte, hat der Verfasser selbst beobachtet. In der Nähe von Mount Union, Pennsylvania, einem an natürlichen Hilfsquellen sehr reichen Städtchen, — da es ein ganz vorzügliches Kalkstein- und Kohlenvorkommen in großem Umfange besitzt —, dachten die Landwirte, welche die günstige Wirkung des Kalkes im Ackerboden wohl kannten, daß, wenn ein kleiner Zusatz gut, mehr wohl noch besser sei; deshalb

[1]) W. Thaer, Preisschrift der Philosophischen Fakultät, Göttingen 1910.
[2]) E. W. Hilgard, Soils. Newyork, 1907, 454.

behandelten sie ihr Land bei dem außerordentlich geringen Preise des Kalkes mit ungeheuer großen Mengen dieses Materials. Ein alter Farmer erzählte, daß er einigen Stücken seines Landes (schwerer Tonboden) etwa 300 Tonnen pro Acre (ca. 90000 kg pro Hektar) zugesetzt hätte. Anstatt besser zu werden, wurde der Boden zäher, und zuletzt war es gänzlich unmöglich, ihn zu bebauen.

Nach Aussage des Mannes konnte man die Erdschollen nicht mit dem Schmiedehammer zerschlagen. Es dauerte 15 Jahre, bis die betreffenden Stücke Landes wieder eine Durchschnittsernte erbrachten.

Die aus der Tabelle Seite 11 ersichtlichen Resultate, in welchen die Wirkung des Calciumhydroxyds besonders stark durch die Tonmenge beeinflußt wurde, und die auf dem Bilde Tafel IV veranschaulichten Ergebnisse, in welchen variierende Tonmengen wenig Einfluß auf die Wirkung des Calciumsulfats hatten, sind überraschend. Um herauszufinden, welcher Vorgang nach Zusatz von Calciumsulfat resp. Calciumhydroxyd zu der Tonaufschlämmung stattgefunden hat, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Die Leitfähigkeit der Gips- und Calciumhydroxyd-Lösungen bei Vorhandensein von Ton.

Um festzustellen, ob die in der Tabelle Seite 11 gezeigte Wirkung wirklich eine von Hydroxylion hervorgerufene Peptisation sei, wurde die Leitfähigkeit der Gips- und Calciumhydroxyd-Lösungen in reinem Wasser mit und ohne Zusatz einer Tonmenge untersucht.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde bei konstanter Temperatur (25°) mit dem wohlbekannten Kohlrausch-Apparat durchgeführt. Die unten gegebenen Werte wurden durch Vergleich mit einer $^{n}/_{1000}$-Lösung KCl ermittelt, und in reziproken Ohms ausgedrückt. Nach dem Zusatz der Kalksalzlösung zu der Tonsuspension in reinem Wasser wurde die Erlenmeyersche Flasche zwei Minuten lang stark geschüttelt, um eine gute Mischung zu verbürgen, und dann wurde die Leitfähigkeit gemessen. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle angegeben, sind jedoch viel leichter aus den Kurven, Tafel I, zu ersehen. Man wird bemerken, daß bei Gipslösung in Wasser ohne Ton ebenso wie bei Vorhandensein von Ton die Kurven fast identisch sind; während bei Calciumhydroxyd-Lösungen in Wasser allein

gegenüber einem Vorhandensein von Ton die Kurven außerordentlich verschieden sind. In letzterem Falle erzeugten 10 ccm keine so große Leitfähigkeit bei Vorhandensein von 1 g Ton, als 2 ccm, die reinem Wasser zugesetzt wurden.

Leitfähigkeits-Bestimmungen bei 25°.

Mit steigenden Mengen $\frac{\text{Mol}}{100}$ $CaSO_4$

Zusatz von $\frac{\text{Mol}}{100}$ $CaSO_4$	Zu 50 ccm reinem Wasser Leitfähigkeit	Zu 50 ccm reinem Wasser + 1 g Ton Leitfähigkeit
0.0 ccm	8.3×10^{-6}	29.6×10^{-6}
1.0 „	51.1×10^{-6}	64.1×10^{-6}
2.0 „	86.2×10^{-6}	95.1×10^{-6}
4.0 „	150.0×10^{-6}	154.1×10^{-6}
6.0 „	206.0×10^{-6}	206.0×10^{-6}
8.0 „	264.0×10^{-6}	264.0×10^{-6}
10.0 „	314.0×10^{-6}	314.0×10^{-6}

Mit steigenden Mengen $\frac{\text{Mol}}{50}$ $Ca(OH)_2$

Zusatz von $\frac{\text{Mol}}{50}$ $Ca(OH)_2$	Zu 50 ccm reinem Wasser Leitfähigkeit	Zu 50 ccm reinem Wasser + 1 g Ton Leitfähigkeit
0.0 ccm	4.2×10^{-6}	21.0×10^{-6}
1.0 „	178.0×10^{-6}	27.4×10^{-6}
2.0 „	342.0×10^{-6}	42.5×10^{-6}
3.0 „	500.0×10^{-6}	51.0×10^{-6}
4.0 „	625.0×10^{-6}	68.6×10^{-6}
6.0 „		116.8×10^{-6}
8.0 „		194.0×10^{-6}
10.0 „		315.0×10^{-6}

Das Calciumhydroxyd wurde in diesem Falle fast vollständig durch den Ton aus der Lösung ausgezogen. Ob diese Erscheinung als chemischer oder physikalischer Vorgang anzusprechen ist, dürfte einigermaßen schwierig zu beantworten sein. Auf jeden Fall ist das Ergebnis, welches auf S. 11 u. Tafel IV veranschaulicht ist, wo Calciumhydroxyd eine suspendierende Wirkung zu haben scheint, durch diese Entziehung des Kalkes durch den Ton genügend erklärt. Die Konzentration der Lösung wird dadurch schwächer als nötig ist, um die Ausfällung zu bewirken.

Die Wirkung der Calciumbicarbonat-Lösung auf größere Tonmengen.

Wie in den Sedimentationsversuchen mit sehr geringen suspendierten Tonmengen gezeigt wurde, hat Calciumbicarbonat eine kaum merklich stärker flockende Kraft als Calciumsulfat. Bei größeren Mengen von Ton in der Lösung verhält sich Calciumbicarbonat dagegen nicht wie Gips, sondern wie Calciumhydroxyd, weil, wenn es auf große Tonmengen angewandt wird, steigende Mengen erforderlich sind, um die Sedimentation hervorzubringen; tatsächlich wird dieselbe Wirkung hervorgerufen, wie in der Tabelle Seite 11 zu bemerken ist. Es ruft mit Ton auch ähnliche Leitfähigkeitskurven hervor, wie wir sie mit Calciumhydroxyd kennen lernten.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Ton Calciumhydroxyd der Lösung entzieht.

M. Böttcher[1]), welcher die Wirkung verschiedener Alkalien auf die Verflüssigung des Tons untersuchte, fand, daß Tonbrei mit NaOH, LiOH und KOH behandelt, nach vier Tagen eine größere Widerstandskraft gegen den elektrischen Strom aufweist, als zu Anfang. Diese Zunahme an Widerstand betrug bei gewissen Konzentrationen 90—120 %. Aus diesem Umstand schloß er, daß die Erscheinung eine physikalische Adsorption sei und nicht eine chemische Verbindung.

Um die erforderliche Zeit festzustellen, welche nötig ist, um den Ton mit Kalkwasser zu sättigen, wurden 100 g Ton mit 500 ccm Wasser 7 Stunden in einer Schüttelmaschine bis zur vollständigen gleichmäßigen Verteilung geschüttelt. 500 ccm gesättigten Kalkwassers setzte man darnach der Mischung zu, die dann eine Minute geschüttelt wurde, und bestimmte sofort die Leitfähigkeit des Tonbreies. Die Ergebnisse waren folgende:

Die Leitfähigkeit des mit Kalkwasser gemischten Tonbreies, bei 20° gemessen.

Sofort gemessen	3140×10^{-6}	nach 2 Stunden	2750×10^{-6}
nach 10 Minuten	2910×10^{-6}	nach 24 Stunden	2540×10^{-6}
nach 1 Stunde	2820×10^{-6}	nach 48 Stunden	2540×10^{-6}

[1]) M. Böttcher, a. a. O.

Dies zeigt unzweifelhaft, daß eine gewisse Zeit erforderlich ist, um das Calciumhydroxyd durch Ton der Lösung zu entziehen.

Es mag zuerst sonderbar erscheinen, daß das Calciumhydroxyd und Calciumbicarbonat der Lösung energischer entzogen wurde, als andere Calciumsalze, aber dieser Umstand ist wahrscheinlich der Wirkung des Hydroxylions zuzuschreiben.

Es ist eine Tatsache, die keiner Besprechung bedarf, daß schwerer Tonboden in weit höherem Maße durch Mergel (Calciumcarbonat) und gebrannten Kalk (der sich fast sofort in $Ca(OH)_2$ verwandelt) verbessert wird, als durch Calciumsulfat (Gips). Letzteres wurde früher viel öfter angewandt als in neuerer Zeit, aber man hat sowohl in Europa, wie auch in Amerika in den Versuchsstationen festgestellt, daß es an Wirksamkeit dem Calciumcarbonat und dem Calciumoxyd bedeutend nachsteht.

Die Frage heißt nun: „Warum ist die Wirkung von Kalk und Mergel günstiger als diejenige von Gips?“ Kann es allein der relativen Flockungskraft im Verhältnis zu Gips zugeschrieben werden? Mit außerordentlich geringen Tonmengen hat Gips eine beinahe ebenso stark flockende Kraft wie Calciumbicarbonat, während sie fast doppelt so stark ist wie diejenige von Calciumhydroxyd.

Jedoch wird die fällende Kraft von Gips durch Vorhandensein einer erhöhten Tonmenge nur wenig beeinflußt, wohingegen die Menge der beiden anderen zur Fällung erforderlichen Substanzen eine Funktion der Tonmenge ist, mit welcher sie in Berührung kommen.

Es ist daher gut, den Ton zu untersuchen, ehe er mit der Calciumhydroxydlösung in Berührung kommt, und nachdem dies geschehen ist.

Eigenschaften des mit Calciumhydroxyd gesättigten Tons.

a) Sättigung mit Calciumhydroxyd. 50 g Ton wurden 7 Stunden mit 200 ccm Wasser geschüttelt, bis vollständige Verteilung erreicht war. Hierauf wurde ein Liter gesättigte Kalklösung zugesetzt, die Mischung weiter geschüttelt und dann stehen gelassen, die sich bildende überstehende Flüssigkeit abgegossen, und der Rückstand wieder mit Kalkwasser behandelt. Das Verfahren wurde dreimal wiederholt. Der so gesättigte Ton wurde von dem Kalkwasser abfiltriert und einmal kurz mit reinem Wasser gewaschen. Es zeigte sich, daß ungefähr 1.25 % des Trocken-

gewichts von CaO aufgenommen war. Die Farbe des mit Kalk gesättigten Tons in getrocknetem Zustand war etwas heller als sie ursprünglich gewesen.

Er konnte in gleicher Weise wie gewöhnlicher Ton in reinem Wasser suspendiert werden und blieb einige Tage im Schweben. Wenn aber Kohlensäure durch die Suspension geleitet wurde, flockte er unmittelbar darnach aus, und die überstehende Flüssigkeit enthielt große Mengen Kalk.

Schloesing d. Ä.[1]) fand, daß bei Extraktion einer Bodensäule mit reinem Wasser nach einer gewissen Zeit die durchfließende Flüssigkeit trübe wurde, was auf den Mangel an Salzen in der Lösung zurückzuführen ist. Wenn aber ein Luftstrom durch die Bodensäule geleitet wurde, blieb die Lösung klar. Er schrieb diese Erscheinung dem durch die Kohlensäure der Luft gelösten Calciumcarbonat zu.

b) Die Natur der Verbindung von Ton und Kalk. Um die Festigkeit der Verbindung von Ton und Kalk zu untersuchen, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Eine Quantität Tonbrei, der vorher mit Kalkwasser gesättigt worden war, wurde nach kräftigem Schütteln in Berührung mit dem Kalkwasser stehen gelassen, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar war. Ein Teil dieser Flüssigkeit wurde nun entfernt und die Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Nun wurde geschüttelt, bis ein homogener Brei entstand, d. h. bis das Sediment wieder in die überstehende Flüssigkeit übergegangen war. Dann wurden einzelne Mengen derselben entfernt und diese in gleicher Weise verdünnt, wie es mit der überstehenden Flüssigkeit geschehen war. Nachdem der Ton sich in ihnen abgesetzt hatte, wurden auch hier die Leitfähigkeitsbestimmungen der verschiedensten Lösungen durchgeführt.

Die Resultate waren folgende:

	Verdünnung der überstehenden Flüssigkeit.	Verdünnung des Breies.
Allein	1982×10^{-6}	1987×10^{-6}
Mit 10 ccm H_2O	935×10^{-6}	1628×10^{-6}
Mit 30 ccm H_2O	353×10^{-6}	870×10^{-6}
Mit 70 ccm H_2O	121×10^{-6}	435×10^{-6}

Der Kalk erwies sich daher mit dem Ton nur in ziemlich

[1]) Th. Schloesing, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 70, 1345.

lockerer Bindung vereinigt, welche sehr leicht getrennt wurde, um den Kalk wieder in die Lösung übergehen zu lassen, wenn diese schwächer wurde.

Die Fällungswirkung der Kohlensäure auf suspendierten, kalkgesättigten Ton ist hierdurch einfach erklärt. Der kalkgesättigte, im Wasser in Suspension befindliche Ton gibt einen Teil seines Calciumhydroxyds an das Wasser ab, wie in dem oben angeführten Versuch gezeigt wurde. Setzt man Kohlensäure zu, so wird der Kalk aus dem Wasser ausgefällt, und der Ton gibt noch mehr Calciumhydroxyd an die Lösung ab, zur Wiederherstellung des Gleichgewichts. Wird noch mehr Kohlensäure zugesetzt, so wird das gefällte Calciumcarbonat durch Bildung von Calciumbicarbonat gelöst, und da dieser Stoff einen größeren Fällungswert als Calciumhydroxyd hat, so muß der Ton ausgeflockt werden.

In diesem Falle würde wahrscheinlich von dem Ton wieder eine beträchtliche Menge Calcium aufgenommen werden, da durch hydrolytische Spaltung aus dem Calciumbicarbonat Calciumhydroxyd entsteht und ein neues Gleichgewicht in Erscheinung tritt.

c) Brechversuche von Ton und kalkgesättigtem Ton. Es wurden Cylinder aus gewöhnlichem Ton und aus kalkgesättigtem Ton angefertigt, indem man die plastische Masse mit einem Stempel durch eine kreisrunde Öffnung preßte. Man ließ die Cylinder trocknen und benutzte sie dann in einem sehr einfachen Apparat zu Brechversuchen. Der Toncylinder wurde horizontal über zwei Eisenstäbchen gelegt. Der Brechapparat bestand aus einem Blechgefäß, das am oberen Ende eines Holzstabes befestigt war. Das untere Ende des Tragstabes wurde nun auf die Mitte des Toncylinders gesetzt und das Gefäß mit Bleischrot beschwert, bis der hohl liegende Cylinder entzweibrach.

Das zum Brechen des Cylinders erforderliche Gewicht wurde festgestellt.

Obwohl in einem Falle ungefähr 1.00 % Kalk im Ton enthalten war und in dem anderen nur Spuren, war der Unterschied bei den Brechversuchen zu gering, um überhaupt ins Gewicht zu fallen. Angesichts der Tatsache, daß dieser Kalkbetrag wenigstens 20 000 kg pro Hektar bei der Bodenbehandlung entspräche, ist es interessant, daß sich ein kaum merkbarer Unterschied ergab.

Die Cylinder von dem kalkgesättigten Ton schienen aber viel spröder zu sein, als die von dem ursprünglichen.

In Anbetracht dessen, daß das Pressen und Quetschen des Tons mehr oder weniger Wirkung auf die Struktur hat, bemühte ich mich, den Ton in ähnlicher Verfassung zu erhalten, wie er gewöhnlich im Boden zu finden ist. Dazu wurde folgende Methode gewählt:

d) Gefrierversuche mit Ton und kalkgesättigtem Ton. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß das Gefrieren von nassem, ungebranntem Ziegelstein oder ungebrannten Porzellanwaren eine bröcklige Struktur verursacht und daß das so geschädigte Material umgearbeitet werden muß, ehe es gebrannt werden kann. Dieses kann den wachsenden Eiskrystallen zugeschrieben werden, die in der Tonmasse Risse und Kanäle entstehen lassen. Es ist auch bekannt, daß Cementmörtel nicht frieren darf, wenn er nicht wertlos werden soll. Das rührt zweifellos auch von dem oben erwähnten Verhalten her, ebenso von der Tatsache, daß gefrierendes Wasser an Volumen zunimmt.

Die Wirkung des Gefrierens auf gewöhnlichen Tonbrei, etwa in der Konsistenz von Stärkekleister, ist auf der Photographie (Tafel V) gezeigt. Die Aufnahme wurde 48 Stunden, nachdem das Material des mittleren Gefäßes in demselben gefroren und wieder aufgetaut war, gemacht. Die Abbildung links zeigt den Brei nach 48stündigem Stehen, und die andere, in der Mitte, gibt uns die schöne krümelige Struktur, welche die Wirkung des Frostes aus der Einzelkornstruktur hervorgebracht hat. Rechts sieht man zum Vergleich die benutzte Tonmenge als trockene Masse.

Der Tonkleister wurde durch Eis und Kochsalz bei einer Temperatur von -10° zum Gefrieren gebracht.

α) Relative Wirkung des schnellen und langsamen Frierens. Es wurde ein Vergleich der relativen Frostwirkung auf Tonbrei wie sie oben beschrieben ist, und in den benutzten Mengen 30—45 Minuten erforderte, und derjenigen bei Anwendung von flüssiger Luft, wozu etwa 10 Sekunden erforderlich waren, gemacht.

In beiden Fällen war der Ton ausgeflockt, aber in dem einen Fall war die Struktur grob und sandig, wie man auf dem Bilde Tafel VI, links sieht, im anderen Falle war sie, obgleich krümelig, in den einzelnen Körnchen zu fein, um wahrnehmbar zu sein Tafel VI, rechts. Die Körner waren wie außerordentlich feiner Sand. Die Photographie zeigt auch, daß das Volumen des Sedi-

ments, welches mit flüssiger Luft zum Gefrieren gebracht wurde, eine Kleinigkeit größer war.

Daß Bier, welches man teilweise gefrieren läßt, nach Entfernung des Eises viel reicher an Alkohol wird, ist bekannt. Diesen Umstand macht man sich in den Apfelgegenden Nordwest-Amerikas (Washington und Oregon) zunutze, um Apfelsaft zum Versand nach den östlichen Staaten zu konzentrieren. Der Apfelsaft wird in große, cylindrische Gefäße gefüllt und langsam zum Gefrieren gebracht; hiernach wird die Flüssigkeitssäule in der Mitte, welche aus den Extraktstoffen des Saftes besteht und daher nicht zum Gefrieren kommt, abgegossen, auf Fässer gefüllt und mit großer Frachtkostenersparnis nach dem 5000 km entfernten New York versandt.

Die Bildung der sogenannten „Feder“ aus Schmutz und Luftblasen im Mittelpunkte des künstlichen Eisblockes ist ebenfalls eine wohlbekannte Erscheinung. Das Eis bildet, wenn es langsam gefriert, große Eiskrystalle, welche langsam wachsen und den Fremdkörper ausstoßen, jedoch wenn das Gefrieren schnell vor sich geht, wird das fremde Material, anstatt durch die wachsenden Krystalle zur Seite gepreßt zu werden, selbst mit kleinen Eiskrystallen umhüllt, und die Homogenität der Lösung ist in keiner Weise erheblich gestört.

Bei einer Tonsuspension, welche langsam gefroren ist, sind die Eiskrystalle zuerst aus reinem Wasser gebildet, und sobald diese wachsen, pressen sie die Tonpartikel fest zusammen, bis diese sich zu Klumpen formen. In der Wirkung des schnellen Gefrierens tritt dieselbe Erscheinung zu Tage, nur mit dem Unterschied, daß die Eiskrystalle kleiner sind, und daß sich daher nur eine kleine Menge des Tons in einzelne Klumpen zusammenballt. Es wurde beobachtet, daß gekochtes, destilliertes Wasser, sobald es mit Eis und Salz zum Frieren gebracht war, einen vollkommen klaren Eisblock darstellte, so klar, wie das Wasser selbst; aber wenn es mit flüssiger Luft zum Frieren gebracht wurde, war es schneeweiß, wie Porzellan, was vielleicht durch die Reflexion der vielen winzigen Krystalloberflächen hervorgerufen war.

H. E. Ashley[1]) erklärte die Ausflockung des Tons durch Gefrieren dadurch, daß die Elektrolyte in solchem Maße konzentriert

---

[1]) H. E. Ashley, U. S. Geological Survey, Bulletin 388, 70.

waren, daß der Schwellenwert der Tonsuspension überschritten war. Dies könnte möglicherweise ein Ausfallen der Partikel verursachen, aber keine Brockenbildung, wie sie hier beobachtet werden konnte.

P. Bachmetjew[1]) beobachtete, daß das Wasser in einer feuchten Tonkugel erst bei —0.7° fror.

Das würde auch die vorher erwähnte Theorie unterstützen, da die Eiskrystalle allmählich wachsen und das Wasser aus den Tonklumpen pressen, wie Wasser aus einem Schwamm gepreßt wird.

Wenn der Wassergehalt in dem Tonbrei durch die allmählich wachsenden Eiskrystalle so gering geworden ist, daß die einzelnen Tonteilchen nahe genug zusammen kommen, um aneinander haften zu können, dann bilden sich diese Brocken.

Daß solche zusammenhängenden Massen entstehen, wenn die Partikel so fest zusammenkommen, daß sie haften, wird durch folgende Ausführung gezeigt:

β) Wirkung der Zentrifugierung eines dünnen Tonbreies. Ein Tonbrei von einer Konsistenz, die ein leichtes Ausgießen erlaubte, wurde 5 Minuten in einer Zentrifuge mit einem Radius von 40 cm und einer Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen geschleudert. Dadurch wurde der Ton in einer festen plastischen Masse auf dem Boden abgelagert und konnte nach Belieben von da entnommen und geknetet werden.

γ) Gefrorener ursprünglichlicher Ton und kalkgesättigter gefrorener Ton. Ein Brei, der mit Calciumhydroxyd gesättigt war, wies keine andere Struktur auf wie der ursprüngliche Ton, aber das Verhalten des gefrorenen Materials bei der Trocknung war bei beiden sehr verschieden. Ein wie oben beschrieben mit Calciumhydroxyd gesättigter Tonbrei und einer aus ursprünglichem Ton wurden mit Eis und Salz zum Gefrieren gebracht, die abgesetzten Körnchen in getrennte Porzellantiegel getan, schwach abgesaugt und bei Zimmerwärme getrocknet. Die so erhaltenen Klumpen wurden zu den bereits beschriebenen Brechversuchen benutzt. Der mit Kalkwasser behandelte Ton bröckelte in Stücke, wenn ein Gewicht von 200 g darauf gesetzt wurde, aber der nichtbehandelte wurde von 8000 g,

---

[1]) P. Bachmetjew, Zeitschr. f. wiss. Zool. 66, 584 (1899), zit. von P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, Leipzig 1915.

der höchsten Tragfähigkeit des Apparates, nicht wahrnehmbar beeinflußt.

Die jeweiligen Krümelschichten in den zwei abgestumpften Kegeln, welche von der Form des Tiegels herrührten, waren interessant und merkwürdig. Die Brocken des vor dem Gefrieren mit Kalkwasser gesättigten Tons behielten in auffälligem Maße die auf der Photographie gezeigte Lage. Die Partikel des ursprünglichen Tons dagegen schienen bei dem Trockenprozeß in einander zu verschmelzen, ähnlich wie Pech- und Asphaltstücke in einer Masse, die in mehr oder weniger warmer Umgebung sich befindet.

Quellung und Schwinden von mit Kalkwasser gesättigtem und ursprünglichem Ton.

Das Schwinden des Tons ist in Gegenden, wo schlammige Flüsse, wie z. B. der Nil, Mississippi, Rio Grande, die anliegenden Ländereien überschwemmen, eine oft beobachtete Erscheinung. Diese Flüsse führen eine ungeheure Menge suspendierten Materials, und wenn das Wasser abfließt oder verdunstet, trocknet die Tonschicht und schwindet während des Trocknens so, daß dünne Täfelchen in Stärke bis zu 1 cm variierend je nach der Wassermenge oder dem darin enthaltenen Sediment, erscheinen. Diese Täfelchen variieren auch an Größe bis ungefähr zu der einer Männerhand, und sie sind oft zu wunderlichen Formen geringelt. Der Verfasser hat diese Tontäfelchen vollständig aufgerollt gesehen. Das Aufrollen ist ein interessantes Vorkommnis, da es zeigt, daß die oberste Schicht des Sediments einen größeren Zusammenziehungskoeffizienten hat, als die unteren Schichten.

Diese Eigenschaft des tonigen Bodens ist oft ein Nachteil, indem die Wurzeln der Pflanzen durch Zerren zerrissen oder durch Pressen verletzt werden.

Nach P. Ehrenberg[1]) ist diese Eigenschaft wahrscheinlich der Anlaß für die Bildung wasserundurchlässiger Tonschichten im Erdboden. Der in irgend einer Weise abgelagerte Ton hat mehr und mehr Wasser verloren und sich, vielfach durch den Druck übergelagerter Erdschichten, eng zusammengelagert. Hat er nun wieder Gelegenheit Wasser aufzunehmen, ohne sich aber dem entsprechend wegen des Druckes der auf ihm ruhenden Erd-

[1]) P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, Leipzig 1915, 131.

schichten ausdehnen zu können, so ist er für Wasser ein tatsächlich undurchlässiger Körper.

Es gibt einige Salze, welche die Quellung der Gelatine benachteiligen, und um eine ähnliche Wirkung des Calciumhydroxyds auf den Ton zu beweisen, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Zersplitterung eines Glases durch schrumpfenden Ton.

Eine Quantität reinen Tonbreies wurde in ein 800 ccm enthaltendes Jenaer Becherglas getan und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur dem Trocknen überlassen. Gleichzeitig wurde mit einem Teil Brei, welcher mit Kalk gesättigt worden war, ebenso verfahren. Da der Brei sehr dünnflüssig war, erforderte der Trockenprozeß beinahe einen Monat, aber nach dieser Zeit waren die Böden beider Bechergläser zersplittert, und Glasteile waren vollständig abgerissen, genau, wie es bei Leim der Fall sein kann, wenn er in einem Glas oder Porzellangefäß trocknet.

Diese Wirkung war bedeutend stärker — so seltsam es scheinen mag — bei kalkgesättigtem Ton als bei ursprünglichem, wie man auf beifolgender Photographie (Tafel VII) sehr leicht bemerken kann. Diese, durch Kalk hervorgerufene, erhöhte Klebrigkeit könnte das so außerordentlich verschiedene Verhalten der Krümel beim Trocknen nach dem Gefrieren veranlaßt haben.

Die Brocken des ursprünglichen Tons scheinen allmählich ineinander zu laufen, wie auf Seite 22 gesagt worden ist, während jene von kalkgesättigtem Ton ihre ursprüngliche Gestalt behalten, was wahrscheinlich der durch den Kalk erhöhten Klebrigkeit zuzuschreiben ist, indem die einzelnen Teilchen aneinander festhaften und so zusammen die Gestalt eines Krümels besser bewahren.

Bezüglich der Eigenschaft des Schrumpfens und Anhaftens an Glas, in einer Weise, daß tatsächlich Stücke davon abgerissen werden, ähnelt der Ton der Gelatine oder dem Leim in bemerkenswertem Maße. Die Frage, welcher Ursache diese eigentümliche Eigenschaft zuzuschreiben sein kann, führt uns zu der vielumstrittenen tatsächlichen Ursache der Bildsamkeit des Tons.

Daß diese Eigenschaft nicht bloß der Feinheit der Partikel zuzuschreiben ist, wie man früher glaubte, ist durch die Tatsache, daß weder der aufs feinste gepulverte Quarz, noch Feldspat diese Eigenschaft besitzt, wohl ziemlich deutlich bewiesen.

Die Bildsamkeitstheorie von A. Atterberg[1]), unterstützt durch seine eigenen Untersuchungen, und diejenigen von Johnson und Blake[2]), G. Vogt[3]), E. Orton[4]) und H. Le Chatelier[5]), ist aufgebaut auf der Ansicht, daß die Krystallform des Kaolinits die einer dünnen Schuppe ist und daß alle Krystalle, welche eine solche Form haben, wie z. B. Glimmer- und Glauconit, wenn sie sehr klein sind, der Masse, die sie zusammensetzen, in derselben Weise Bildsamkeit verleihen, wie etwa eine Anzahl naß aufeinander gelegter dünnster Glasscheibchen sozusagen einen plastischen Zustand annehmen sollen.

Eine andere Forschungsrichtung glaubt die Bildsamkeit kugelförmigen oder ovalen, mit dem gewöhnlichen Mikroskop sichtbaren Teilchen des Tons zuschreiben zu müssen. Die Vertreter dieser Theorie sind C. Bischof[6]), Aron[7]) und W. R. Williams[8]).

Es gibt noch eine Theorie nach M. Rosenow[9]), nach welcher die Tonsubstanz porös mit ungewöhnlich dünnen, biegsamen, widerstandsfähigen Wänden wie ein Schwamm sein soll.

Daß Ton einfach ein außerordentlich feiner „Sand“ ist, durch eine zu dem Tröpfchenkolloidtypus[10]) gehörende Kolloidsubstanz zusammengehalten, welche sich allmählich aus dem „Sand“ bildet, und daß dieses Kolloid den Kolloidton von Th. Schloesing d. Ä. darstellt, ist die Ansicht, welche P. Ehrenberg vertritt.

Der Umstand, daß der Ton, wenn in einem Glasgefäß, wie beschrieben, getrocknet, sich in fast genau derselben Weise verhält wie Leim (ein Tröpfchenkolloid[11])) würde dazu beitragen, diese Theorie in hohem Maße zu bekräftigen. Da ein Mangel an Forschungen über den Kolloidton an sich vorliegt, führte ich den zweiten Teil dieser Arbeit aus.

---

[1]) A. Atterberg, Internationale Mitteilungen für Bodenkunde 3, 306 (1913).
[2]) Johnson und Blake, American Journal of Science and Arts 43, 351 (1867).
[3]) G. Vogt, Bulletin de la Societé d'Encouragement 1897, 638.
[4]) E. Orton, Keramische Rundschau 9, 446, 1901.
[5]) H. Le. Chatelier, Gedenkb. van Bemmelen 1910, 166.
[6]) C. Bischoff
[7]) Aron
[8]) W. R. Williams
} zitiert von P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, Leipzig 1915, 100.
[9]) M. Rosenow, Dissert. Techn. Hochsch. Hannover.
[10]) Emulsoidtypus.
[11]) Emulsoid oder Emulsionskolloid.

Zweiter Teil.

Kolloidton und seine Eigenschaften.

Einleitung.

Der große Unterschied zwischen Ton und anderen fein zerteilten Stoffen, wie z. B. Quarz oder Feldspat, ist der, daß der Ton, wenn er angefeuchtet und dann wieder trocken geworden ist, eine steinartige Konsistenz annimmt, während der fein zerteilte Feldspat oder Quarz nach dem Trocknen schon bei leiser Berührung zu einem feinen Pulver zerfällt. Dies führte Th. Schloesing d. Ä.[1]) dazu, die Erklärung abzugeben, daß Ton sehr feiner „Sand" sei, durch ein Bindemittel, welches er Kolloidton nannte, zusammen gehalten.

E. W. Hilgard[2]) gab dieselbe Erklärung, jedoch ganz unabhängig von dem erstgenannten Forscher.

Schloesing[3]) beschreibt in einer weiteren Veröffentlichung, wie er durch Suspension in 2 Liter Wasser in einem 10 cm hohen Gefäß 50 g Boden in verschiedene Fraktionen zerteilte, indem er nämlich 1 Minute, 5 Minuten, 1 Stunde, 5 Stunden und 24 Stunden sedimentieren ließ und dann das jeweilige Gewicht dieser Fraktionen bestimmte. Die Flüssigkeit, welche das 24 Stunden in Suspension gebliebene Material enthielt, wurde bis auf 5 Liter verdünnt, und mehrere Monate an einem Platz stehen lassen, wo sie nur geringen Temperaturveränderungen ausgesetzt war. Nach dieser Zeit waren durch das Mikroskop keine Partikel mehr sichtbar. Daß jedoch noch Material in der Lösung geblieben war, bewies er durch einige Tropfen Salpetersäure, welche nach kurzer

[1]) Th. Schloesing, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 79, 473 (1874); vgl. E. Fremys Encyclopädie chimique 10, 67 (1885).

[2]) E. W. Hilgard, Soils, New York 1907.

[3]) Th. Schloesing, Comptes rendus de l'Académie des Sciences 134, 631 (1902).

Zeit einen Niederschlag fällten. Diesen analysierte er und fand, daß die Zusammensetzung derjenigen des Tons sehr ähnlich war.

Er kam zu folgendem Schluß: „Man kann sogar so weit gehen, zu behaupten, daß der Kolloidton einfach aus Teilchen von der Natur der im Mikroskop sichtbaren Elemente zusammengesetzt ist.“ Schloesing nahm an, daß der eigentliche Kolloidton nur in sehr geringen Mengen vorhanden sei, in einem mageren Ton nur 0.50 %, und er stellte selbst einen künstlichen Ton aus feinstem Sand und Leim her, welcher plastisch war und in festem Zustande nur 1 % Leim enthielt. Um festzustellen, ob kolloidales Material wirklich im Ton vorhanden ist, und nachzuweisen, ob der sogenannte Kolloidton Schloesings d. Ä. in der Tat ein Kolloid ist, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Experimenteller Teil.

Herstellung des Kolloidtons.

2 kg Ton, wie auf Seite 6 beschrieben, wurden gereinigt, mit 10 Liter Wasser in Breiform gebracht und mit 490 Liter destillierten Wassers, welches 250 ccm konzentriertes Ammoniak enthielt, in einem großen Tongefäß gemischt. Die Masse wurde gut umgerührt und sechs Monate stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Lösung mehr oder weniger opalisierend bei auffallendem Licht, aber ziemlich klar, nur etwas gelblich, bei durchfallendem Licht. Nach Zusatz eines Fällungsmittels bildete sich ein flockenartiger, graulich-weißer Niederschlag.

Die Feststellung der Kolloidtonmenge in der Lösung.

Um die Kolloidtonmenge in der Lösung festzustellen, wurden 7 Liter Lösung durch einen Zsigmondy'schen Ultrafiltrationsapparat filtriert[1]). Die 7 Liter ergaben 0.3003 g lufttrockenes Material, was 0.0429 g in 1 Liter entsprechen würde. Diese würde 1.0 % des ursprünglichen Tons entsprechen. Schloesing behauptet, daß ein schwerster Ton nicht mehr wie 1.50 % Kolloidton enthält. Dieses lufttrockene Material, welches eine dünne Schicht auf dem Kollodiumfilter bildete, glich auffallend einer

[1]) Ultrafiltrationsapparat, in Vorlesung vorgeführt während des Sommersemesters 1914.

dünnen Decke von getrockneter Gelatine. Gegen das Licht gehalten, war sie fast durchsichtig, und das durchfallende Licht war gelblich. 0.1 mm dicke Schichten ließen das Licht leicht durchfallen.

Konzentrierung der Kolloidton-Lösung.

Ich bemühte mich, die Lösung durch Schleudern in einer Zentrifuge mit einem Radius von 40 cm und 2000 Umdrehungen in der Minute zu konzentrieren; obgleich das Material 30 Minuten geschleudert wurde, fand keine wahrnehmbare Konzentration statt; es wurde auch nichts ausgeschieden durch Gefrieren vermittelst flüssiger Luft oder Eis und Salz.

Die Anzahl der Teilchen.

Ob der Kolloidton ein eigentliches Kolloid ist oder eine außerordentlich feine Suspension, ist bisher nicht festgestellt. Zsigmondy[1]) nennt disperse Systeme, welche Teilchen mit einem Durchmesser größer als 100 $\mu\mu$ enthalten, Suspensionen, während er solche mit kleineren Teilchen als Hydrosole oder kolloide Lösungen bezeichnet.

Um die Anzahl der Teilchen und deren Größe in der oben beschriebenen Lösung zu bestimmen, wurde das Spaltultramikroskop von H. Siedentopf und R. Zsigmondy[2]) angewandt. Die Anzahl der Teilchen in einem Liter Lösung mit Bogenlicht und einem Belichtungsfeld von 729 Cubic-μ untersucht betrug 7.683×10^{12}.

Wahrscheinliche Größe der Teilchen.

Wenn man annimmt, daß ein Liter Lösung 0.0429 g Kolloidton enthält, daß das spezifische Gewicht dieses Tons 3.0 beträgt, daß die Teilchen würfelförmig, von gleicher Größe und alle sichtbar sind, so würde die Größe des Durchmessers für jedes Teilchens annähernd 140 $\mu\mu$ betragen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß alle gleiche Größe haben, ist jedoch eine geringe, und es ist auch leicht möglich, daß viele von den Teilchen, wie viele organische Kolloide und Kolloidal-

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912, 9.

[2]) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Drudes Annalen d. Phys. (4) 10, 1 (1903).

oxyde, Amikronen sind, da die Grenze der Sichtbarmachung in Fällen wie in diesem oft bei 40 $\mu\mu$ [1]) und höher liegt. Also ist die Teilchengröße wahrscheinlich geringer als 140 $\mu\mu$.

Wenn in einer Goldkolloidlösung die Teilchen 75 $\mu\mu$ im Durchmesser überschreiten, bleiben sie nicht in Aufschwemmung; aber wenn man berücksichtigt, daß das spezifische Gewicht von Gold annähernd 19.0 beträgt, während der Ton nur ein spezifisches Gewicht von 3.0 aufweist, so ist der Grund für die andauernde Aufschwemmung des Kolloidtons erklärt. Auch mit Rücksicht auf seine, dem Leim in mancher Hinsicht ähnlichen Eigenschaften wird man ihn daher als Kolloid bezeichnen dürfen.

Zusammenfassung.

1. Wenn das Calcium-Jon mit einem einwertigen Jon in Verbindung ist, hat es eine größere Flockungskraft auf die aufgeschwemmten Tonteilchen, als wenn es mit einem doppelwertigen Jon verbunden ist. Es zeigt sich also im Gegensatz zu vielfach in der Literatur geäußerten Anschauungen [2]), ein ausgesprochener Jonenantagonismus.

2. Die Flockungskraft des Calciumhydroxyds auf aufgeschwemmte Tonteilchen ist entschieden geringer als diejenige einiger in Betracht kommender Calciumsalze, wie $CaCl_2$, $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ usw. Auch dies hängt mit dem beim Hydroxylion sich besonders deutlich zeigenden Jonenantagonismus zusammen.

3. Die Flockungskräfte von $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ und $CaSO_4$ und wahrscheinlich auch von anderen, nicht merkbar hydrolytisch gespaltenen Salzen des Kalks werden durch die Tonmenge in der Aufschwemmung nicht merklich beeinflußt, während die zur Fällung notwendigen Mengen von Calciumbicarbonat oder Calciumhydroxyd im Verhältnis zu der Tonmenge in der Aufschwemmung stehen.

Als Ursache dieser Erscheinung wurde durch Leitfähigkeitsversuche festgestellt, daß die beiden genannten Stoffe durch den

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912, 11.

[2]) Vgl. z. B. A. Müller, Allgemeine Chemie der Kolloide, 48 (Leipzig 1907).

Ton aus der Lösung entfernt werden unter Bildung einer Art von labiler Verbindung, die der Ton mit der vorhandenen oder durch Hydrolyse entstehenden basischen Kalkverbindung eingeht.

4. Kalkgesättigter Ton hat eine größere Klebrigkeit als ursprünglicher Ton.

5. Gefrieren des Tonkleisters entfernt den Ton aus der Lösung in Form von kleinen Klümpchen durch die Wirkung der wachsenden Eiskrystalle. Langsames Gefrieren läßt größere Krümel entstehen als schnelles Gefrieren.

6. Die Theorie von Th. Schloesing d. Ä. und E. W. Hilgard, daß Ton zum Teil ein Kolloid sei, ist hier zum ersten Male durch ultramikroskopische Untersuchung bestätigt worden. Die Größe der kolloiden Tonteilchen konnte auf weniger als 140 $\mu\mu$ Durchmesser geschätzt werden. Der Ton ist somit als Gemenge von feinen und feinsten Sanden und Kolloidton anzusehen.

7. Bezüglich der Wirkung des Kalkes auf Ton von agrikulturchemisch-bodenkundlichem Standpunkt ergab sich: a) Die bisher unverständlichen und mit den bisherigen Erklärungen für die Kalkwirkung nicht zu vereinenden nachteiligen Folgen sehr großer Aetzkalkgaben auf die physikalischen Eigenschaften schweren Erdbodens, die allerdings in der Literatur wenig Behandlung gefunden haben, sind jetzt voll zu erklären. Es handelt sich um aufteilende Wirkung des $Ca(OH)_2$, wozu wahrscheinlich starke Verzögerung der Umwandlung des Aetzkalks in kohlensauren Kalk kommt. Ist die Umwandlung völlig erfolgt, so dürfte auch die Schädigung ihr Ende gefunden haben. b) Die Erklärung der gewöhnlichen, günstigen Kalkwirkung auf schweren Boden ist gefördert durch die Feststellung, daß die Ausflockung des Tons allein nicht genügt, um die Veränderungen durch Kalkanwendung zu begründen. Es konnte aber festgestellt werden, daß die Vereinigung von Frost- mit Kalkwirkung wesentliche Veränderungen der Bodenstruktur auch mit den Mitteln des Versuches nachweisen läßt. Auch die bei Kalkanwendung nachgewiesene Vermehrung der Klebrigkeit des Tonbodens wird für die Krümelbildung eine bislang unberücksichtigte Bedeutung haben. Der grundlegende Unterschied in dem Einflusse von Aetzkalk und saurem kohlensaurem Kalk gegenüber den meisten anderen Kalksalzen wird ebenfalls geeignet sein, die Richtung weiterer Versuche fruchtbar zu beeinflussen. c) Die von Bodländer und Th.

Schloesing d. Ä. bereits hervorgehobene Bedeutung der Bodenkohlensäure für die Wirkung des Kalks auf die Bodenstruktur konnte zumal für den Aetzkalk mit den Mitteln des Versuchs neu dargelegt werden. d) Wechselnde Wirkung des Frostes auf schweren Boden ist u. a. auch wesentlich durch die wechselnde Schnelligkeit des Gefrierens zu erklären. Sehr möglich ist es, daß diese neu aufgefundene Tatsache auch zur Erklärung des Gefrierens der Pflanzen mit Vorteil herangezogen werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professors Dr. P. Ehrenberg ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, ihm an dieser Stelle verbindlichst für seinen wertvollen Beistand und seine freundliche Hilfe zu danken.

Ich möchte auch nicht verfehlen, den Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Fleischmann und Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Seelhorst für die gütige Erlaubnis, die mir so wertvollen Apparate benutzen zu dürfen, und den Herren Assistenten Dr. Nolte und Dr. Schultze für die freundliche Hilfe und Ermutigung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Guy Cumston Given, ältester Sohn des Dr. med. Frank Given und seiner Gemahlin Harriet geb. Blake, wurde am 2. Mai 1887 zu Auburn in Maine in den Vereinigten Staaten von Nordamerika geboren.

Im Jahre 1890 zogen meine Eltern nach dem westlichen Teil Amerikas, nach Hillsboro, New Mexico, wo ich die Schulen besuchte und 1901 das Diplom der „Public School“ erhielt. Von 1901—1906 besuchte ich das „New Mexico College of Agriculture & Mechanic Arts“ und erhielt am Ende dieser Periode den Grad eines „Bachelor of Science“.

Unmittelbar danach wurde ich zum Assistent Chemist für die Sierra Consolidated Gold Mining Company, in Sierra County New Mexico, ernannt. In dieser Stellung war ich sechs Monate tätig. Im Frühjahr 1907 erhielt ich die Ernennung als Assistent Chemist am Pennsylvania State College im Staate Pennsylvania, 1908 trat ich in die Graduate School dieses Colleges ein und nach vier Semestern Studium und der Dissertation „A Study of the Lignecellulose of Timothy Hay“ wurde mir im Juni 1910 der Grad eines „Master of Science“ verliehen.

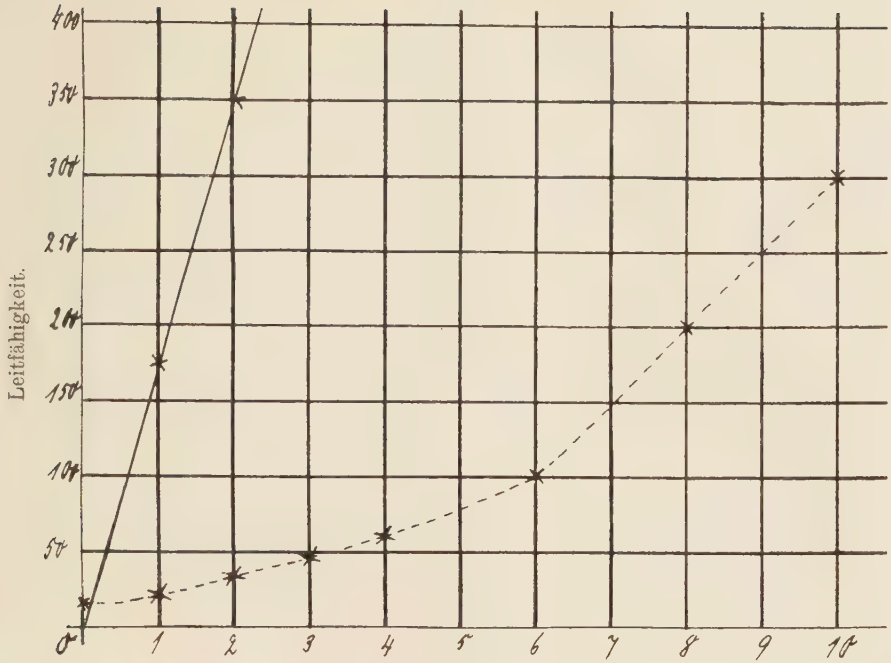
Im Juli 1910 erhielt ich die Ernennung zum Assistent Professor an dem Pennsylvania State College. In dieser Stellung war ich tätig bis zum Wintersemester 1913/14, wo ich mich an der Georg August-Universität in Göttingen immatrikulieren ließ.

Während meiner Tätigkeit in Amerika habe ich folgende wissenschaftlichen Veröffentlichungen gemacht: Analysis of Breakfast-Foods, gemeinsam mit Wm. Frear und A. W. Broomell ausgeführt. Bulletin No. 162, Pennsylvania Department of Agriculture, 1908. A Study of the Ligno-Cellulose of Timothy Hay Pennsylvania Experiment Station. Report, 1910. 248. Experiment Station Record XXV. 802 (1911). The Influence of Partial Sterilisation upon Nitrification. Pennsylvania Experiment Station

Report, 1911. Bacterial Counts at Different Seasons on the Plats of the General Fertilizer Series. Ammonification Tests upon the Soils of the General Fertilizer Series. Velocity of Ammonia Formation. Pennsylvania Experiment Station Report, 1912. Velocity of Nitrate Formation, Pennsylvania Experiment Station Report 1913.

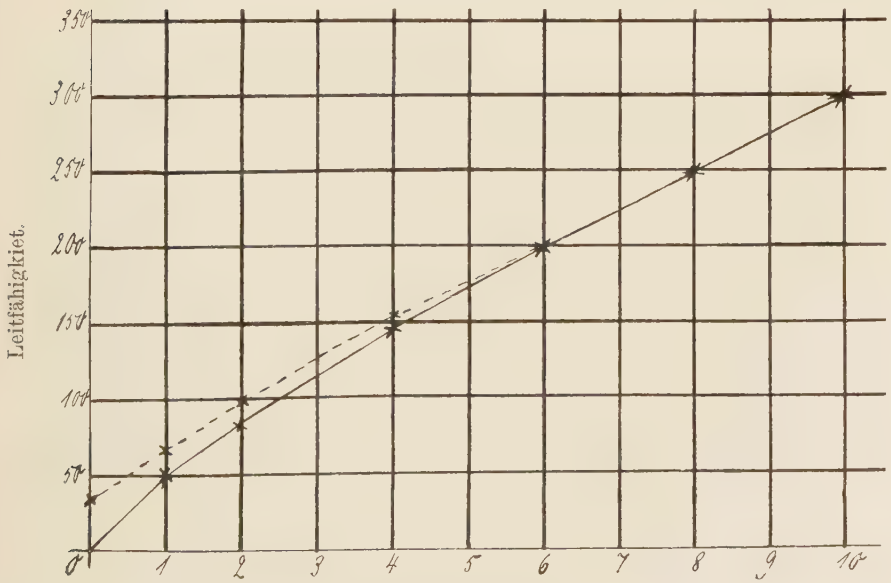
In Göttingen hörte ich Vorlesungen und arbeitete praktisch bei den Herren Professoren P. Ehrenberg, Koch, v. Seelhorst, Wallach und Zsigmondy. Ich möchte nicht verfehlen, diesen Herren meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für alles Wertvolle, das sie mir gegeben haben.

Tafel I.



$cm^3 \frac{Mol}{50}$ $Ca(OH)_2$-Lösung.

— $Ca(OH)_2$-Lösung + H_2O. --- $Ca(OH)_2$-Lösung + H_2O + Ton.

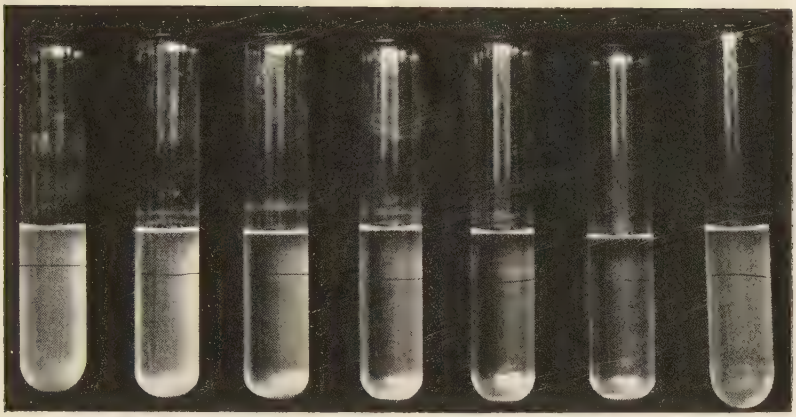


$cm^3 \frac{Mol}{100}$ $CaSO_4$-Lösung.

— $CaSO_4$-Lösung + H_2O. --- $CaSO_4$-Lösung + H_2O + Ton.

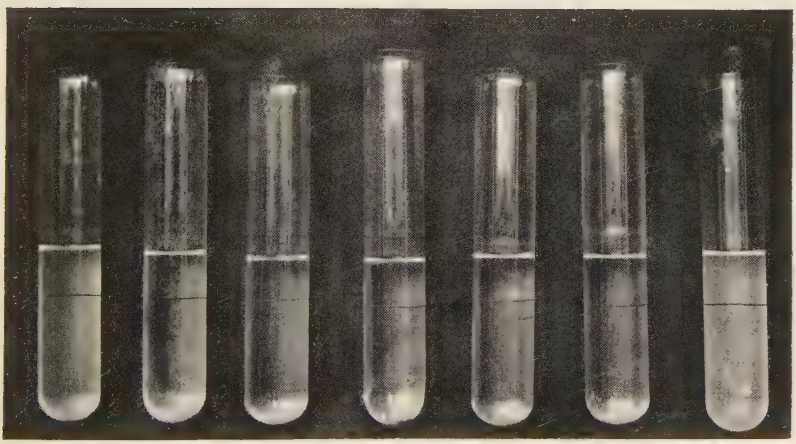
Tafel II.

$CaCl_2$.



Mol 16 000	Mol 14 000	Mol 12 000	Mol 10 000	Mol 8000	Mol 6000	Kontrolle ohne Salz

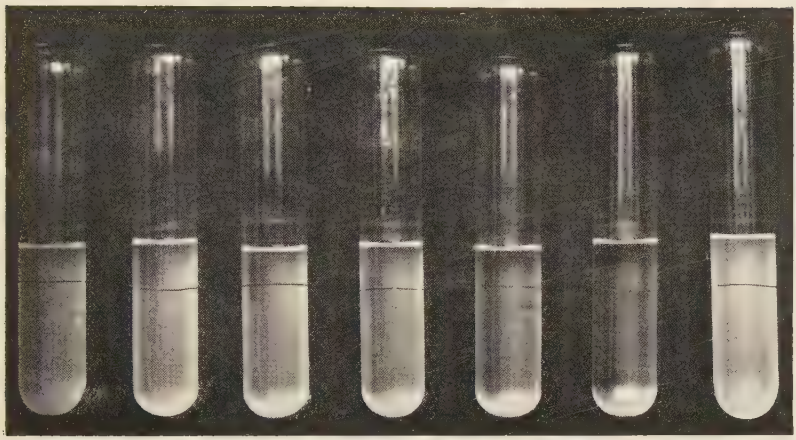
$Ca(NO_3)_2$.



Mol 16 000	Mol 14 000	Mol 12 000	Mol 10 000	Mol 8000	Mol 6000	Kontrolle ohne Salz

Tafel III.

$CaSO_4$.



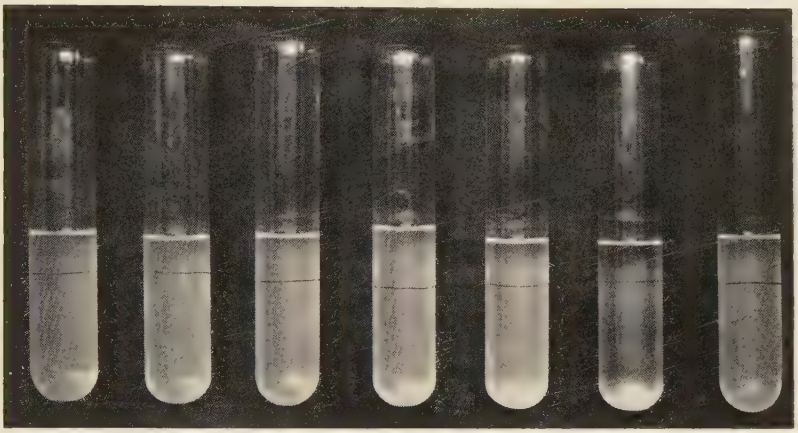
Mol 16 000	Mol 14 000	Mol 12 000	Mol 10 000	Mol 8000	Mol 6000	Kontrolle ohne Salz

$Ca(HCO_3)_2$.

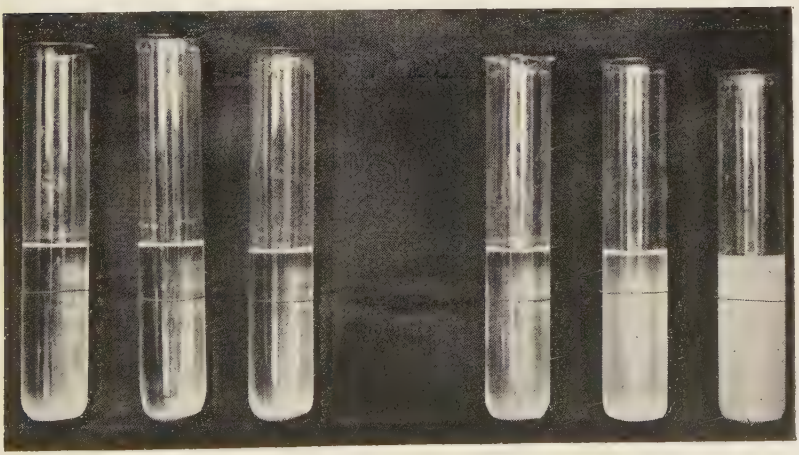
Mol 16 000	Mol 14 000	Mol 12 000	Mol 10 000	Mol 8000	Mol 6000	Kontrolle ohne Salz

Tafel IV.

$Ca(OH)_2$.

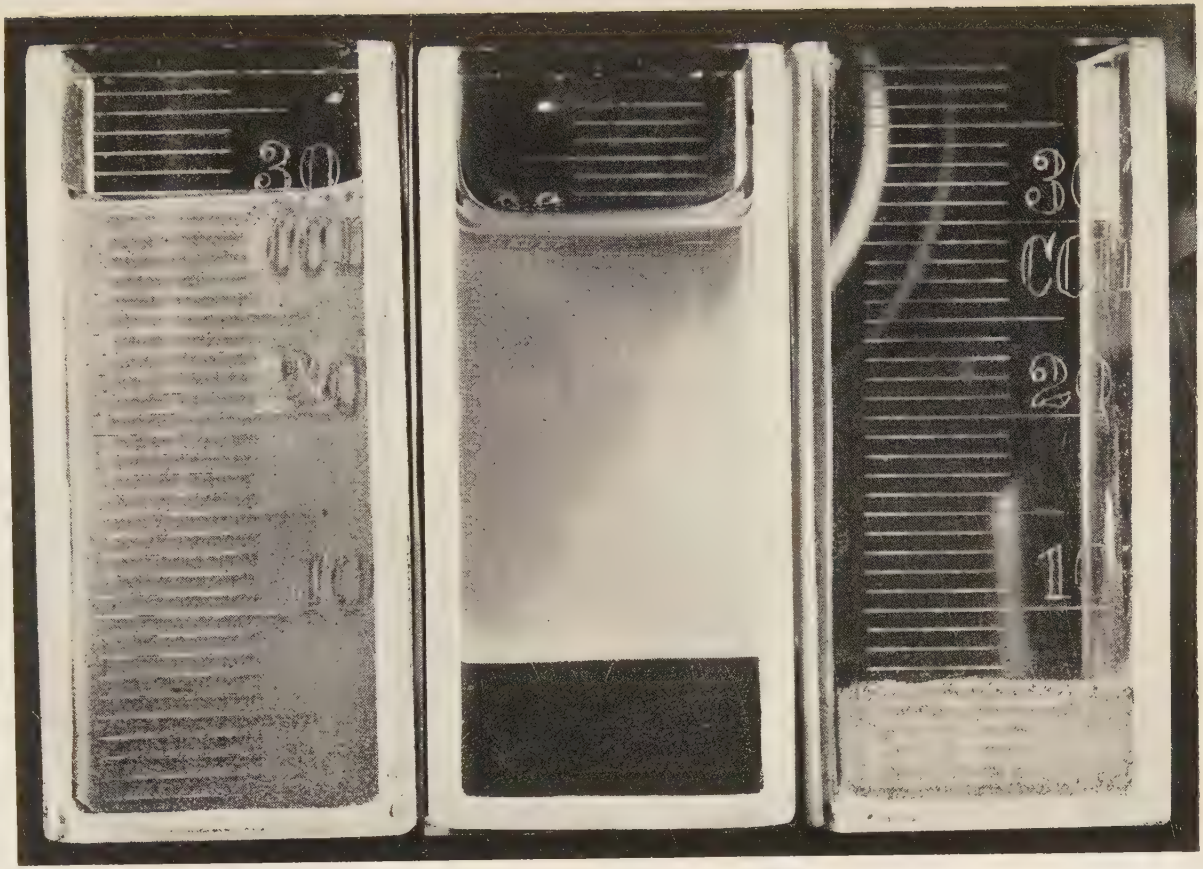


Mol 12 500	Mol 10 000	Mol 7500	Mol 5000	Mol 3750	Mol 2500	Kontrolle ohne Salz
0,6 g Ton	1,2 g Ton	1,8 g Ton		0,6 g Ton	1,2 g Ton	1,8 g Ton



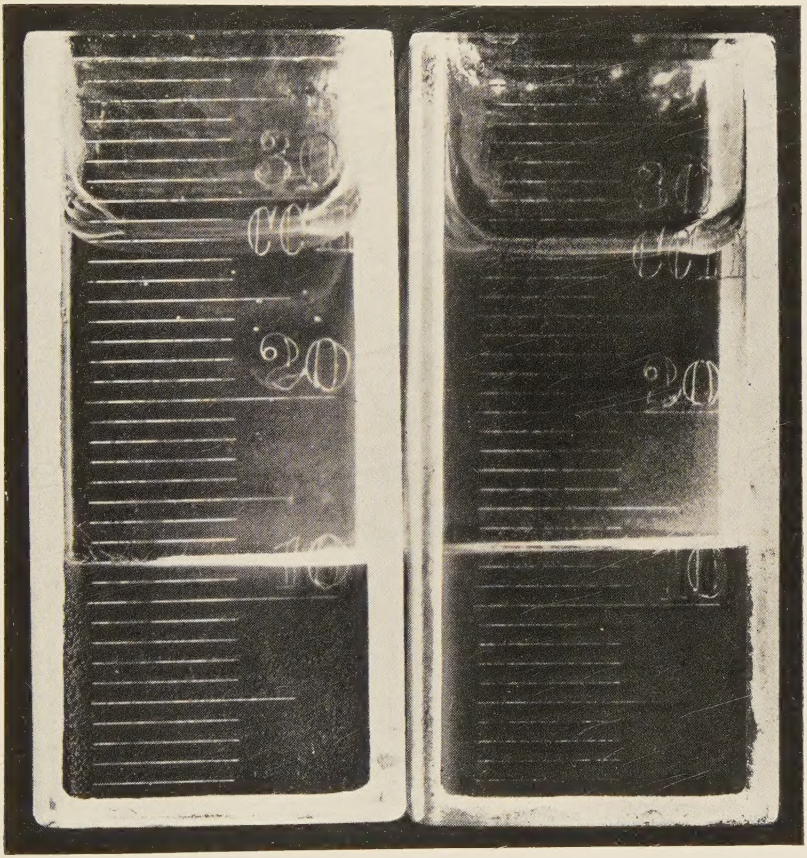
$CaSO_4$-Lösung
0,166 Millimol im Liter

$Ca(OH)_2$-Lösung
1,000 Millimol im Liter



Tonkleister
vor dem Gefrieren. nach dem Gefrieren.

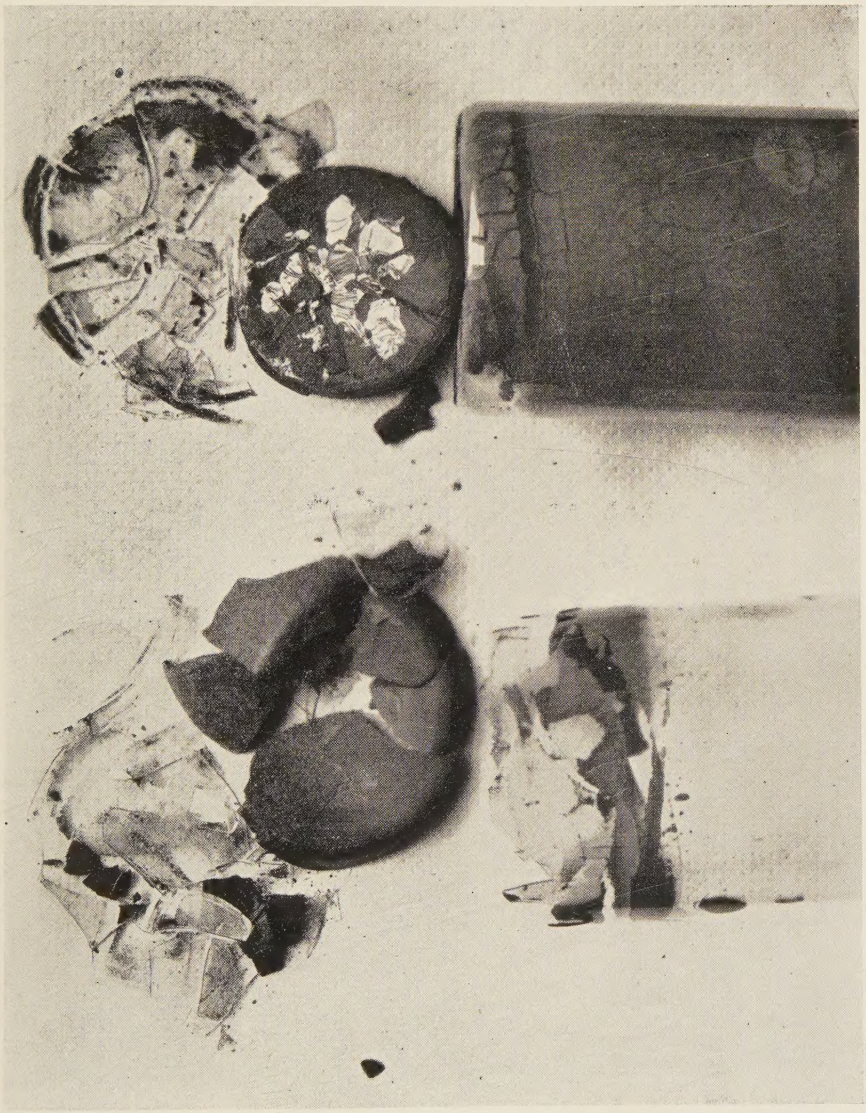
Dieselbe Menge
trockner Ton.



Langsam gefroren
mit Eis und Salz.

Schnell gefroren
mit flüssiger Luft.

Tafel VII.



Kalkgesättigter Ton.

Ursprünglicher Ton.